

FOULING ORGANISM-CONTROLLING AGENT AND FOULING PREVENTIVE COATING COMPOSITION CONTAINING SAME

Publication number: JP3239766

Publication date: 1991-10-25

Inventor: INA KAZUO; TAKAHASHI KIKUZOU

Applicant: IWATA KAGAKU KOGYO; NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- international: **A01N63/00; C09D5/14; C09D5/16; A01N63/00; C09D5/14; C09D5/16; (IPC1-7): A01N63/00; C09D5/14; C09D5/16**

- european:

Application number: JP19900035688 19900216

Priority number(s): JP19900035688 19900216

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3239766

PURPOSE:To reduce the residual toxicity, increase the decomposability in nature, and improve the controlling effect by concentrating an extract obtd. by extracting a specific cultured fungus body and its culture soln. **CONSTITUTION:**A cultured fungus body and its culture soln. of at least one fungus selected from the group consisting of fungi belonging to the genera Agrobacterium, Vibrio, Bacillus, Escherichia, and Saccharomyces are extracted with a solvent selected from the group consisting of water, a 1-5C alcohol, an acetate of a 2-5C alcohol, a 1-5C ketone, and an org. solvent having a phenolic hydroxyl group and the resulting extract is concentrated to give a fouling organism-controlling agent. 0.5-50wt.% said controlling agent is compounded into a coating compsn.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-239766

⑬ Int.Cl.⁵

C 09 D 5/14
A 01 N 63/00
C 09 D 5/16

識別記号

PQL Z
PQM

庁内整理番号

6904-4J
7057-4H
6904-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物

⑯ 特 願 平2-35688

⑰ 出 願 平2(1990)2月16日

⑱ 発 明 者 伊 奈 和 夫 静岡県静岡市春日3丁目13番地7号
⑱ 発 明 者 高 橋 紀 久 三 静岡県磐田市市国府台44-1
⑲ 出 願 人 磐田化学工業株式会社 静岡県磐田市中泉3069番地
⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) アグロバクテリウム属、ビブリオ属、バチルス属、エスリシア属又はサッカロミセス属に属する菌の1種又は2種以上からなる培養菌体及び培養液を、水または有機溶剤にて抽出し、得られた抽出液を濃縮して得られる濃縮物を有効成分として含むことを特徴とする汚損生物防除剤。
- (2) 請求項(1)記載の汚損生物防除剤を、塗料組成物に0.5～50重量%含有してなる汚損防止塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は海中もしくは工業用給排水系および陸上構築物の内外壁、浴室などの壁における有害生物の付着、繁殖による被害の防止を目的とする汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物に関する。

る。すなわち船舶、海洋構築物、および施設物、漁網、浮標、海水導水管などの海中構造物表面における汚損生物による被害、および製紙工程や工業用冷却水系、循環式冷却装置などにおけるスライム付着による機能低下やバクテリアなどの繁殖による水質悪化などの被害、さらには、陸上構築物の内外壁、浴室などの壁などに繁殖する付着生物や微生物を防止する汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物を提供するものである。

[従来の技術]

海中構造物、例えば船舶、海洋構築物、臨界プラントの海水導水管、漁網や繁殖用筏、浮標などにはフジツボ、イガイ、ホヤ、オオサなどの大型付着動物および珪藻、バクテリアなどの微生物が付着し、構造物の腐食、船舶の海水摩擦抵抗の増大、漁網の目詰まりによる魚介類の大量への死、重量増加による沈降や作業能率の低下などの被害が発生する。また河川水や湖水などの自然水を利用した冷却水などの工業用水系および中上水道を使用する循環式冷却装置などではしばしば、

バクテリア、珪藻、ラン藻、アオミドロなどが異常繁殖し、水質の悪化や器壁への付着による冷却効率の低下や水管の閉塞、流量減少などの障害を引き起こす。さらに陸上構築物の内外壁および浴室などでは、種々の藻類、微生物の繁殖により汚損を招いている。

このような汚損生物による被害を防止する方法として従来は、無機重金属化合物、有機金属化合物、重金属塩類、有機りん剤、無機および有機ハロゲン剤などの薬剤による防除が行われている。例えば船舶の船底外面や海水導入路壁面、漁網などには従来より防汚塗料を塗装する方法がとられ、その防汚塗料には防汚剤として無機銅化合物や有機錫化合物などの薬剤が主に用いられている。

また冷却水系においては有機金属剤、有機りん剤、無機および有機ハロゲン剤、過酸化水素などの薬剤が直接もしくは水和剤を併用する形で溶液もしくは分散されて水系に添加される。一方陸上構築物の内外壁および浴室なども上記同様の薬剤を

用いる。

しかしながら、これらの薬剤による防汚は低濃度の溶出、溶解では十分な効果を示さないことが多い。さらに有効な濃度では薬剤のもつ毒性も強く残留性も高いため、近年、特に環境衛生、公害の観点からも問題視されている。

【発明が解決しようとする課題】

上記のような問題点、すなわち毒性や残留性などが低く生態系や作業環境に悪影響を及ぼすことのない汚損生物防除剤が要望されており、かかる汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段及び作用】

上記目的は本発明にかかる培養菌体および培養液中に含まれる成分を有効成分として含有することと特徴とする汚損生物防除剤及び汚損防止塗料組成物により達成される。

すなわち、本発明では、特定の菌体及び菌体培養液からC₁～C₆のアルコール類、C₂～C₆のアルコールの酢酸エステル類、C₁～C₆のケトン類、

フェノール性水酸基を持つ有機溶剤類又は水の1種又は2種以上を加えて抽出された成分を1種または2種以上組み合わせたものを有効成分として用い、従来使用されている防汚剤の一部または全部をこれらの成分により置換した形の防汚塗料で、あるいは上記有効成分の1種または2種以上を組み合わせたものを直接または水和剤などを併用して水系に溶解もしくは分散させ、水溶液もしくは水分散液の形で汚損生物防除剤として提供される。

本発明で使用する菌は、アグロバクテリウム属、ピブリオ属、バチルス属、エスリシア属又はサッカロミセス属に属する菌で、具体的には以下のものが挙げられる。

アグロバクテリウム属: tumefaciens IF0 3058, ICR 1600
radiobacter IF0 13259, 13532,

13533

ピブリオ属: anguillarum IF0 12710, 13266
fischeri ATCC 7744, 14546, 25918,
33715, 33983, 33984

NCMB 1274

バチルス属: sphaericus ICR 3625, IF0 3341, 3525,
3526, 3528, 12622

subtilis IF0 3024, 3108, 3134, 3214,
3936

エスリシア属: coli IF0 14249, 14359, 14360, 14410,
14571, 14605

サッカロミセス属: cerevisiae IF0 0203, 0575, 0848,
1045, 2133

uvarum IF0 0218, 0220, 0291, 0565,
0615, 1167, 10010

これらの菌自体はいずれも公知のもので、容易に入手できるものである。

前記菌体および菌体培養液中の有効成分の化学構造は現在までのところさだかでないが、これらの菌体および菌体培養液は病原性およびその他の有害物質を含んでいない。しかも従来の薬剤とは異なり、得られた付着防汚活性物質は自然界での分解性は高く、残留性は勿論、毒性も全く問題にならない。そして、汚損原因性のバクテリアや珪藻

などの微細生物や大型付着生物に対しては、極めて低い濃度で強い防除効果がある。従って本発明による付着生物防除剤の水中または水滴中への溶出量や溶解もしくは分散量は極く少量で充分な効果を発揮する。

本発明による生物防除剤を防汚塗料もしくは漁網用の防除剤として用いる場合は、前記菌体および菌体培養液抽出物の1種または2種以上の組み合わせを塗料組成物に0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%含有せしめることにより、1年以上にわたり強力な防汚効果を発揮する。

この場合、選択し得る塗料組成物としては従来用いられているものでもよく、例えば樹脂ビヒクルとして塩化ビニル系樹脂、塩化ゴム系樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコーンレジン、シリコーンゴム系樹脂、ワックス、パラフィン、ロジンエステルが使用される。さらに防汚機能上必須ではないが、公知の防汚剤を防汚活性助材として

配合することも可能である。その他に、通常使用される可塑剤、着色顔料、体質顔料、溶剤などを任意の割合に含有することができる。また塗料製造においては塗料製造技術分野において、それ自体公知の方法によって調製することができる。陸上構築物の内外壁および浴室の壁なども全く同じ方法でその効果が期待できる。

一方、本発明による生物防除剤を冷却水系などに溶解もしくは分散させて添加使用する場合は、上記抽出物有効成分の1種または2種以上の組み合わせを水系に添加する。水系に投入する量は有効成分として0.1～50ppm、好ましくは0.5～30ppmの低濃度で極めて強力な防除効果を達しうる。水系への投入方法は、直接水系に溶解させてもよいが、予め任意の水和剤、例えばイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、水溶性有機溶媒などに分散、溶解した後、投入してもよい。また投入は連続的でも、間欠的な投入でもよい。水系によってまた有害生物の発生状況に応じて任意に選択可能である。

以下実施例により本発明を説明する。

[実施例]

菌体抽出物及び培養液抽出物の製法

製造例1

グルコース10%、 KH_2PO_4 0.1%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05%、ペプトン 0.01%よりなる培地に上記微生物、例えば *Bacillus sphaericus* IF0 3525 を接種し、30℃前後で通気攪拌下、48時間培養する。培養終了後、この培養液100mlに $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルコール類、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ のアルコールの酢酸エステル類、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のケトン類、フェノール性水酸基を持つ有機溶剤類又は水の1種又は2種以上を加え、例えば酢酸エチル50mlを加え、加熱し、1時間還流する。冷却後、濾過し、濾液の酢酸エチル層を分取し、減圧下濃縮する。0.7gの抽出物を得た。

製造例2

製造例1と同様にして得られた培養液100mlを遠心分離して得られた菌体、湿重量4.9gに水50ml及びアセトン50mlを加え、室温にて21時間攪拌する。酢酸エチル50mlを加え上層を分取し、減圧下

濃縮する。0.6gの抽出物を得た。

実施例1～8

水中構築物に関する試験例

全長20m、断面積0.1m²の水路に毎時300ℓの海水を導入する実験水路において防除効果を検討した。

培養菌体および菌体培養液抽出物10gを1kgのジメチルスルホキシドに溶解し、これを9kgの海水と混合した試験液を水路入り口で毎日8時間にわたって滴下する。試験開始から20日目に効果を調査した。効果の調査は水路5箇所に設置した付着板(硬質塩化ビニル板、100mm×300mm×3.2mm)に20日間で付着した生物の湿重量を測定して行い、試験液を加えない系を対照として比較した。結果は第1表に示す。なお、付着板設置は、

A: 試験水滴下直下(水路入り口)

B: 水路入口から 5m

C: 水路入口から 10m

D: 水路入口から 15m

E: 水路入口から 20m(水路出口)

の各位置に試験板を全面浸水した。

対照区ではスライムおよび小型のムラサキイガイが観察されたが、他の実験区ではいずれもスライムのみであった。

(以下余白)

第 1 表

		付着板付着生物重量 (g)				
		A	B	C	D	E
実施例 1	アグロバクテリウム菌固体抽出物	0	0	0.01	0.03	0.08
実施例 2	アグロバクテリウム菌培養液抽出物	0	0	0.01	0.04	0.07
実施例 3	バチルス菌固体抽出物	0	0	0.03	0.05	0.09
実施例 4	バチルス菌培養液抽出物	0	0	0.03	0.04	0.08
実施例 5	エスリシア菌固体抽出物	0	0	0.02	0.04	0.06
実施例 6	エスリシア菌培養液抽出物	0	0	0.01	0.03	0.06
実施例 7	サッカロミセス菌固体抽出物	0	0	0.02	0.02	0.07
実施例 8	サッカロミセス菌培養液抽出物	0	0	0.03	0.05	0.08
対 照		5.1	4.5	4.3	3.0	2.8

実施例 9～16、比較例 1～3

海水中構築物に関する試験例

第2表に示す本発明による培養菌体および菌体培養液抽出物と、他の成分および比較例の成分をそれぞれボールミルに仕込み16時間分散を行い、防汚塗料及び比較用塗料の防汚試験を行った。防汚試験は第2表の防汚塗料および比較塗料と、予め市販の防汚塗料を施した50×15mmの大きさの試験用銅板に乾燥膜厚が60～80μmになるように塗装を行い1日乾燥させた後、静岡県静岡市用宗の試験用筏に海中1mの深さに浸漬し、付着生物による汚損の程度を調査した。

なお、比較例3として上述の試験用銅板に防食塗装を施したままのものを同時に浸漬し調査した。その結果を第3表に示す。

第3表から、本発明品は従来品以上の防汚効果を発揮し、またその効果を長期間維持しえることが判る。

(以下余白)

第 2 表

	実 施 例								比 較 例	
	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2
アグロバクテリウム属抽出物	15					5	10			
バチルス属抽出物		15			5	7		5		
バチルス属抽出物			15							
サッカロミセス属抽出物				15						
ラロフレックスMP-45(注1)	25	25	25	25	25	25			25	
W W ロ ジ ン	25	25	25	25	25	25			25	
亜 酸 化 銅					15				30	40
トリブチル錫メタクレート重合体										20
KB-45-TS(注2)							70	55		
SH-510オイル(注3)								10		
ジオクチルフタレート	1	1	1	1	1	1	5		1	1
コロイド状シリカ	1	1	1	1	2	2			1	2
キシロール	25	25	25	25	20	25	15	30	15	37
メチルイソブチルケトン	8	8	8	8	7	10			3	
合 計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

注1：ラロフレックスMP-45

西独BASF社製 塩化ビニル・ビニルイソプロピルエーテル重合体

注2：KE45-TS

信越化学工業 液型室温硬化性シリコーンゴム

注3：SH-510オイル

トーレシリコン工業メチルフェニルシリコンオイル

第 3 表

浸漬期間		防汚性・生物付着面積(%)				
供試塗料名		6ヶ月	12ヶ月	16ヶ月	20ヶ月	24ヶ月
実 施 例	9	0	0	0	5	10
	10	0	0	0	5	10
	11	0	0	0	5	10
	12	0	0	0	10	10
	13	0	0	0	5	10
	14	0	0	0	0	10
	15	0	0	0	0	10
	16	0	0	0	0	10
比 較 例	1	0	0	0	10	20
	2	0	0	0	10	15
	3	70	90	100	100	100

実施例17～24

陸上構造物に関する試験例

・かび抵抗性試験(JIS Z 2911 準拠)

各抽出物をフタル酸樹脂ワニスに不揮発成分比で0.5%となるように混合し、シンナーにて適宜希釈する。この試料を直径30mmのろ紙に均一に塗布し充分乾燥させる。

これを200mlの脱塩水に浸して18時間放置した後、取り出して80～85℃で水分を乾燥させ試験片とする。

シャーレ径90mmのペプトン平板培地の中央に試験片を置き、全面に次のかびの孢子懸濁液1mlをまきかけ、約28℃で1週間培養する。

- ・ *Aspergillus niger* ATCC 6275
- ・ *Penicillium citrinum* ATCC 9849
- ・ *Cladosporium herbarum* IAM.F517
- ・ *Chaetomium globosum* ATCC 6205

対照として抽出物を加えないで作製した試験片、及び比較としてトリブチル錫クロライドを用いて作製した試験片を同時に供試する。

1週間後、次の判定基準に従ってかび抵抗性を表示する。結果は第4表に示す。

(以下余白)

菌の発育	抵抗性の表示
試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない	3
試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超えない	2
試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超える	1

(以下余白)

第 4 表

		抵抗性の表示			
		<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium citrinum</i>	<i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
実施例17	アグロバクテリウム属菌体抽出物	2	3	3	3
実施例18	アグロバクテリウム属培養液抽出物	3	3	2	3
実施例19	バチルス属菌体抽出物	3	3	3	2
実施例20	バチルス属培養液抽出物	2	3	2	3
実施例21	エスリシア属菌体抽出物	3	3	2	3
実施例22	エスリシア属培養液抽出物	2	3	3	2
実施例23	サッカロミセス属菌体抽出物	3	3	2	3
実施例24	サッカロミセス属培養液抽出物	3	2	3	3
対 照		1	1	1	1
比 較		2	2	2	2

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明は従来の汚損生物防除剤および汚損防止塗料組成物とは全く異なった視点から完成されたものであって、低濃度で強い防除効果がある上、自然界での分解性が高く残留性や毒性は全く問題にならない。このため、本発明は極めて産業上利用価値の高いものである。

出願人 磐田化学工業株式会社

〃 日本ペイント株式会社

代理人 豊 田 善 雄

〃 渡 辺 敬 介